

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—158735

⑤ Int. Cl.³
C 07 C 43/315

識別記号

庁内整理番号
7419—4H

④ 公開 昭和57年(1982)9月30日

// B 01 J 27/10

7059—4G

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ マロンアルデヒドのアセタールの製法

① 特 願 昭57—21352

② 出 願 昭57(1982)2月15日

優先権主張 ② 1981年2月21日 ③ 西ドイツ
(DE) ④ P 3106576.7⑦ 発 明 者 デイトリツヒ・マンゲオルト
ドイツ連邦共和国6903ネツカー
ゲミュント・ヘルマン・ワルカ
ーシュトラッセ49⑧ 発 明 者 ヨーゼフ・ヴァール
ドイツ連邦共和国6707シツファ⑦ 発 明 者 ヴォルフカール・アデルス
ドイツ連邦共和国6701エレルシ
ユタット・ハールトシュトラ
ッセ40⑦ 出 願 人 バスフ・アクチエンゲゼルシャ
フト
ドイツ連邦共和国6700ルードウ
イツヒスハーフェン・カール
ボツシユーストラッセ38

④ 代 理 人 弁理士 小林正雄

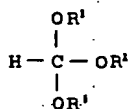
明 細 書

発 明 の 名 称

マロンアルデヒドのアセタールの製法

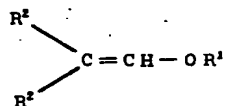
特 許 請 求 の 範 囲

次 式

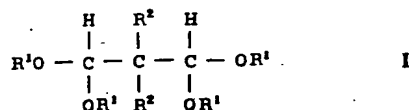


(式中 R¹は後記の意味を有する)のオルト羧酸
エステルを、出発物質 I の1モル当り0.1モル
以下の量の塩化鉄(III)の存在下に0~70℃で、

次 式



(式中 R¹及び R²は後記の意味を有する)のビニ
ルエーテルと反応させることを特徴とする、次
式



(式中個々の基 R¹及び R²は同一でも異なつても
よく、それぞれ脂肪族、脂環族、芳香脂肪族又
は芳香族の基を意味し、さらに R²は水素原子を
も意味する)で表わされるマロンアルデヒドの
アセタールの製法。

発 明 の 詳 細 な 説 明

本発明は、FeCl₃の触媒量の存在下に、オル
ト羧酸エステルをビニルエーテルと反応させる
ことによる、マロンアルデヒドのアセタールの
新規な製法に関する。

マロンアルデヒドアセタールの合成は好まし
くは、ビニルエーテルへのオルト羧酸エステル
の触媒による付加により行われ、文献にしばし
は記載されている(パイルシュタイン1、頁36
35頁参照)。

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—158735

⑪ Int. Cl.³
C 07 C 43/315

識別記号

庁内整理番号
7419—4H

⑬ 公開 昭和57年(1982)9月30日

// B 01 J 27/10

7059—4G

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ マロンアルデヒドのアセタールの製法

⑯ 特 願 昭57—21352

⑰ 出 願 昭57(1982)2月15日

優先権主張 ⑱ 1981年2月21日 ⑲ 西ドイツ
(DE) ⑳ P 3106576.7㉑ 発 明 者 デイトリツヒ・マンゲオルト
ドイツ連邦共和国6903ネツカー
ゲミュント・ヘルマン・ワルカ
ーシュトラッセ49㉒ 発 明 者 ヨーゼフ・ヴァール
ドイツ連邦共和国6707シツファ㉓ 発 明 者 ヴォルファーカルロ・アデルス
ドイツ連邦共和国6701エレルシ
ユタット・ハールトシュトラ
ーセ40㉔ 出 願 人 バスフ・アクチエンゲゼルシャ
フト
ドイツ連邦共和国6700ルードウ
イツヒスハーフェン・カーラー
ボツシユーストラッセ38

㉕ 代 理 人 弁理士 小林正雄

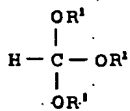
明 細 書

発 明 の 名 称

マロンアルデヒドのアセタールの製法

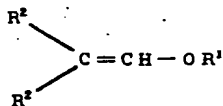
特 許 請 求 の 範 囲

次 式

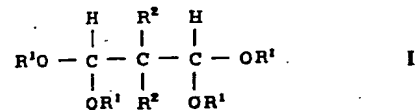


(式中 R¹は後記の意味を有する)のオルトエステルを、出発物質 I の1モル当り0.1モル以下の量の塩化鉄(III)の存在下に0~70℃で、

次 式



(式中 R¹及び R²は後記の意味を有する)のビニルエーテルと反応させることを特徴とする、次式



(式中個々の基 R¹及び R²は同一でも異なつてもよく、それぞれ脂肪族、脂環族、芳香脂肪族又は芳香族の基を意味し、さらに R²は水素原子をも意味する)で表わされるマロンアルデヒドのアセタールの製法。

発 明 の 詳 細 な 説 明

本発明は、FeCl₃の触媒量の存在下に、オルトエステルをビニルエーテルと反応させることによる、マロンアルデヒドのアセタールの新規な製法に関する。

マロンアルデヒドアセタールの合成は好ましくは、ビニルエーテルへのオルトエステル触媒による付加により行われ、文献にしばしば記載されている(バイルシュタイン1、Ⅱ3635頁参照)。

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—158735

⑤ Int. Cl.³

C 07 C 43/315

41/48

// B 01 J 27/10

識別記号

庁内整理番号

7419—4H

③ 公開 昭和57年(1982)9月30日

発明の数 1

審査請求 未請求

7059—4G

(全 4 頁)

⑭ マロンアルデヒドのアセタールの製法

① 特 願 昭57—21352

② 出 願 昭57(1982)2月15日

優先権主張 ② 1981年2月21日 ③ 西ドイツ
(DE) ④ P3106576.7⑦ 発 明 者 デイトリツヒ・マンゲオルト
ドイツ連邦共和国6903ネツカー
ゲミュント・ヘルマン・ワルカ
ーシュトラッセ49⑧ 発 明 者 ヨーゼフ・ヴァール
ドイツ連邦共和国6707シツファ⑦ 発 明 者 ヴォルファーカルロ・アデルス
ドイツ連邦共和国6701エレルシ
ユタット・ハールトシュトラ
ッセ40⑧ 出 願 人 バスフ・アクチエンゲゼルシャ
フト
ドイツ連邦共和国6700ルードウ
イツヒスハーフェン・カール
ボツシユーストラッセ38

⑨ 代 理 人 弁理士 小林正雄

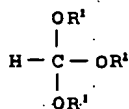
明 細 書

発 明 の 名 称

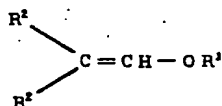
マロンアルデヒドのアセタールの製法

特 許 請 求 の 範 囲

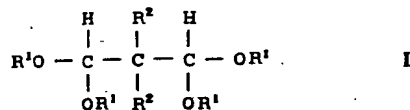
次 式



(式中 R¹は後記の意味を有する)のオルト羧酸
エステルを、出発物質 I の1モル当り0.1モル
以下の量の塩化鉄(III)の存在下に0~70℃で、
次式



(式中 R¹及び R²は後記の意味を有する)のビニ
ルエーテルと反応させることを特徴とする、次
式



(式中個々の基 R¹及び R²は同一でも異なつても
よく、それぞれ脂肪族、脂環族、芳香脂肪族又
は芳香族の基を意味し、さらに R²は水素原子を
も意味する)で表わされるマロンアルデヒドの
アセタールの製法。

発 明 の 詳 細 な 説 明

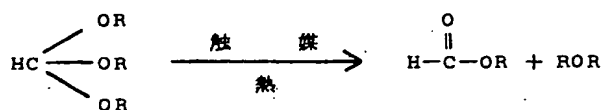
本発明は、FeCl₃の触媒量の存在下に、オル
ト羧酸エステルをビニルエーテルと反応させる
ことによる、マロンアルデヒドのアセタールの
新規な製法に関する。

マロンアルデヒドアセタールの合成は好まし
くは、ビニルエーテルへのオルト羧酸エステル
の触媒による付加により行われ、文献にしばし
は記載されている(パイルシュタイン1、頁36
35頁参照)。

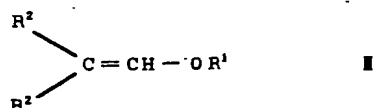
触媒としては弗化ほう素又は弗化ほう素エーテル化物が第一にあげられ、そのほか $AlCl_3$ 、 $SnCl_2$ 、 HF 、 SO_2 及び $FeCl_3$ もあげられる。その際好ましい結果は、特に強腐食性で廃水を毒性化する BF_3 、又は BF_3 -エーテル化物を使用したときに得られることが記載されている。

この方法は最善の場合でも、マロンアルデヒドアセタールの収率が85%である ($BF_3 \cdot Et_2O$ 、米国特許2527533号明細書、例1)。さらに生成したアセタールがビニルエーテルに付加して、たとえばペンタアルコキシペンタン型生成物になる副反応も起こる。

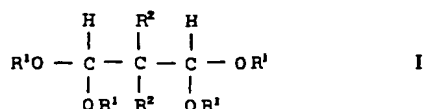
これらすべての報告においては、最も望ましくない下記の副反応については言及されていない。



次式



(式中 R^1 及び R^2 は後記の意味を有する) のビニルエーテルと反応させるとき、次式



(式中個々の基 R^1 及び R^2 は同一でも異なつてもよく、それぞれ脂肪族、脂環族、芳香脂肪族又は芳香族の基を意味し、さらに R^2 は水素原子をも意味する) で表わされるマロンアルデヒドのアセタールが有利に得られることを見出した。

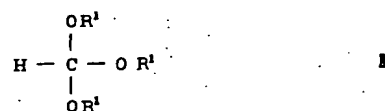
本反応は、オルト義酸トリメチルエステルとビニルメチルエーテルを使用する場合について、下記の反応式により示される。

オルト義酸エステルが簡単なエステルとジアルキルエーテルに分解することは、同様にそれ自体既知である (レクイユ、1930年49巻499頁)。この分解とエーテルの生成は、特に触媒としての $FeCl_3$ により生ずる。

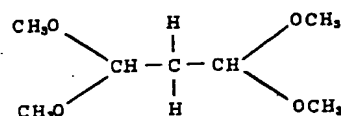
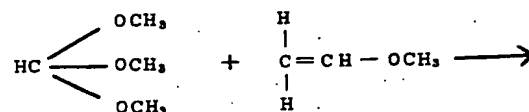
これは通常は、貴重なオルト義酸エステル成分の消費による、著しい収量の低下と特に工業的条件下で問題となる燃焼しやすいエーテルの生成に導く。この副反応が、存在するルイス酸触媒の量に依存することは明らかである。

経済性という見地、ならびに副生物の生成及び保安技術上簡易な実施という点から、前記の方法は不満足である。

本発明者らは、次式



(式中 R^1 は後記の意味を有する) のオルト義酸エステルを、出発物質 I の1モル当り0.1モル以下の量の塩化鉄(III)の存在下に0~70℃で、

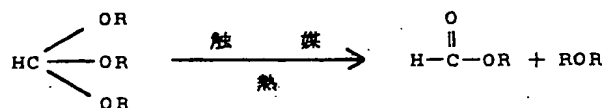


既知の方法と比較すると、本発明の方法はより簡単かつ経済的な手段により、~~さらに~~^{より}良好な収率と純度で、マロンアルデヒドのアセタールを提供できる。副生物たとえば簡単なエステルとエーテルの生ずることはほとんど避けられ、したがって毒性、安全換業ならびに調整及び規制用装置の節約という点で、より良好な総合的効果が達せられる。これらの結果はすべて技術水準から予測できなかつた。また本発明の本質的利点は、貴重なオルト義酸エステル成分を還元性で用い~~ても~~^ても~~も~~有利な結果が得られることである。本発明の他の利点は、触媒の化学的不

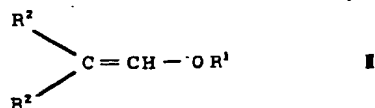
触媒としては弗化ほう素又は弗化ほう素エーテル化物が第一にあげられ、そのほか $AlCl_3$ 、 $SnCl_2$ 、 HF 、 SO_2 及び $FeCl_3$ もあげられる。その際好ましい結果は、特に強腐食性で廃水を毒化する BF_3 又は BF_3 -エーテル化物を使用したときに得られることが記載されている。

この方法は最善の場合でも、マロンアルデヒドアセタールの収率が85%である ($BF_3 \cdot Et_2O$ 、米国特許2527533号明細書、例1)。さらに生成したアセタールがビニルエーテルに付加して、たとえばペンタアルコキシペンタン型生成物になる副反応も起こる。

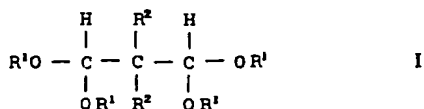
これらすべての報告においては、最も望ましくない下記の副反応については言及されていない。



次式



(式中 R^1 及び R^2 は後記の意味を有する) のビニルエーテルと反応させるとき、次式



(式中個々の基 R^1 及び R^2 は同一でも異なつてもよく、それぞれ脂肪族、脂環族、芳香脂肪族又は芳香族の基を意味し、さらに R^2 は水素原子をも意味する) で表わされるマロンアルデヒドのアセタールが有利に得られることを見出した。

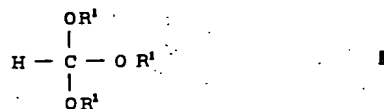
本反応は、オルト酸トリメチルエステルとビニルメチルエーテルを使用する場合について、下記の反応式により示される。

オルト酸エステルが簡単なエステルとジアルキルエーテルに分解することは、同様にそれ自体既知である (レクイユ、1930年49巻499頁)。この分解とエーテルの生成は、特に触媒としての $FeCl_3$ により生ずる。

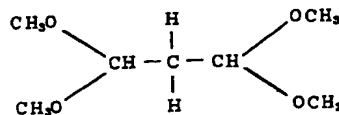
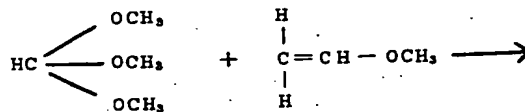
これは通常は、貴重なオルト酸エステル成分の消費による、著しい収量の低下と特に工業的条件下で問題となる燃焼しやすいエーテルの生成に導く。この副反応が、存在するルイス酸触媒の量に依存することは明らかである。

経済性という見地、ならびに副生物の生成及び保安技術上簡易な実施という点から、前記の方法は不満足である。

本発明者らは、次式



(式中 R^1 は後記の意味を有する) のオルト酸エステルを、出発物質 I の1モル当り0.1モル以下の量の塩化鉄(III)の存在下に0~70℃で、

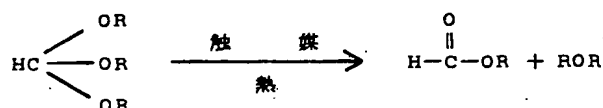


既知の方法と比較すると、本発明の方法はより簡単かつ経済的な手段により、^{より}き~~ら~~に良好な収率と純度で、マロンアルデヒドのアセタールを提供できる。副生物たとえば簡単なエステルとエーテルの生ずることはほとんど避けられ、したがって毒性、安全操作ならびに調整及び規制用装置の節約という点で、より良好な総合的效果が達せられる。これらの結果はすべて技術水準から予測できなかつた。また本発明の本質的利点は、貴重なオルト酸エステル成分を強還元性で用い^ても~~き~~有利な結果が得られることである。本発明の他の利点は、触媒の化学的不

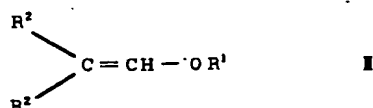
触媒としては弗化ほう素又は弗化ほう素エーテル化物が第一にあげられ、そのほか $AlCl_3$ 、 $SnCl_4$ 、 HF 、 SO_2 及び $FeCl_3$ もあげられる。その際好ましい結果は、特に強腐食性で廃水を毒化する BF_3 又は BF_3 -エーテル化物を使用したときに得られることが記載されている。

この方法は最善の場合でも、マロンアルデヒドアセタールの収率が85%である ($BF_3 \cdot Et_2O$ 、米国特許2527533号明細書、例1)。さらに生成したアセタールがビニルエーテルに付加して、たとえばペンタアルコキシペンタン型生成物になる副反応も起こる。

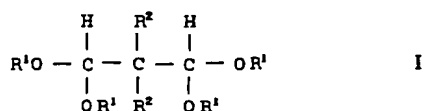
これらすべての報告においては、最も望ましくない下記の副反応については言及されていない。



次式



(式中 R^1 及び R^2 は後記の意味を有する) のビニルエーテルと反応させるとき、次式



(式中個々の基 R^1 及び R^2 は同一でも異なつてもよく、それぞれ脂肪族、脂環族、芳香脂肪族又は芳香族の基を意味し、さらに R^2 は水素原子をも意味する) で表わされるマロンアルデヒドのアセタールが有利に得られることを見出した。

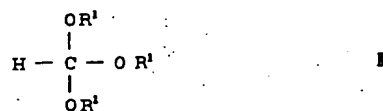
本反応は、オルト義酸トリメチルエステルとビニルメチルエーテルを使用する場合について、下記の反応式により示される。

オルト義酸エステルが簡単なエステルとジアルキルエーテルに分解することは、同様にそれ自体既知である(レクイユ、1930年49巻499頁)。この分解とエーテルの生成は、特に触媒としての $FeCl_3$ により生ずる。

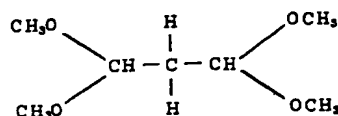
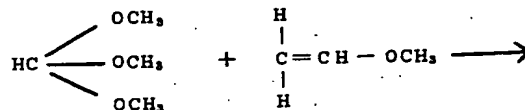
これは通常は、貴重なオルト義酸エステル成分の消費による、著しい収量の低下と特に工業的条件下で問題となる燃焼しやすいエーテルの生成に導く。この副反応が、存在するルイス酸触媒の量に依存することは明らかである。

経済性という見地、ならびに副生物の生成及び保安技術上簡易な実施という点から、前記の方法は不満足である。

本発明者らは、次式



(式中 R^1 は後記の意味を有する) のオルト義酸エステルを、出発物質 I の1モル当り0.1モル以下の量の塩化鉄(III)の存在下に0~70℃で、



既知の方法と比較すると、本発明の方法はより簡単かつ経済的な手段により、~~さらに~~^{より}良好な収率と純度で、マロンアルデヒドのアセタールを提供できる。副生物たとえば簡単なエステルとエーテルの生ずることはほとんど避けられ、したがって毒性、安全操業ならびに調整及び規制用装置の節約という点で、より良好な総合的效果が達せられる。これらの結果はすべて技術水準から予測できなかつた。また本発明の本質的利点は、貴重なオルト義酸エステル成分を還元性で用いるとき有利な結果が得られることである。本発明の他の利点は、触媒の化学的不

活性化がなく、そして反応混合物を他の処置なしに反応後に直ちに仕上げ処理しうることである。

出発物質Ⅱ及びⅢは化学量論量で又は過剰で、特に有利には出発物質Ⅱの1モルに対して、出発物質Ⅲを1～3モル特に1～1.5モルの量で用いる。優れた出発物質Ⅱ及びⅢしたがって優れた目的物質Ⅰは、それらの式中個々の基 R^1 及び R^2 が同一でも異なつてもよく、それぞれ1～12個の炭素原子を有するアルキル基、5～8個の炭素原子を有するシクロアルキル基、7～12個の炭素原子を有するアルアルキル^基もしくはアルキルアール基又はフェニル基を意味し、そのほか R^2 が水素原子であつてもよいものである。これらの基はさらに、反応条件下で不活性な基、たとえばそれぞれ1～4個の炭素原子を有するアルキル基又はアルコキシ基により置換されていてもよい。

たとえば下記の出発物質Ⅱが用いられる。酸のトリメチル、トリエチル、トリプロピル、トリブチル、トリイソブチル、トリ

シル基、ベンジル基又はフェニル基により置換された対応するビニルエーテル。

反応は0～70℃好ましくは20～50℃で、常圧又は加圧下に連続的又は非連続的に実施される。反応条件下で不活性な有機溶剤、たとえば芳香族炭化水素を用いてよいが、通常は出発物質Ⅱ及びⅢならびに目的物質Ⅰが反応媒質になる。塩化鉄(Ⅲ)は無水物でも結晶水を含む形で使用できる。触媒の塩化鉄(Ⅲ)は、出発物質Ⅱ1モルに対し0.1モル以下好ましくは0.0001～0.1モル特に0.0003～0.0004モルの量で用いられる。

反応は下記のように行われる。出発物質Ⅱと~~Ⅲの混合物~~^{の混合物}及び塩化鉄を、反応温度に0.25～1.0時間保持する。次いで目的物質を常法たとえば蒸留により単離する。目的物質Ⅰの連続的製造では、触媒を固体担体に吸着させて、あるいは反応物質と一緒にオルト酸エステル又は反応混合物に溶解して、反応器に供給すればよい。

一級ブチル、トリ一級ブチル、トリペンチル、トリヘキシル、トリヘプチル、トリオクチル、トリノニル、トリデシル、トリウンデシル、トリドデシル、フェニル、メチルジエチル、メチルエチルプロピル、シクロヘキシル又はベンジルオルトエステル。

出発物質Ⅲとしては下記のものを用いられる。メチル、エチル、プロピル、イソブチル、シクロヘキシル、イソアミル、ネオペンチル、2-エチルヘキサニル-1、イソプロピル、ノ-ブチル、二級ブチル、三級ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、ノニル、デシル、ウンデシル又はドデシルビニルエーテル；同様に置換されかつビニル基において1個又は同一でも異なつてもよい2個のメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、二級ブチル基、三級ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロヘキ

本発明方法により製造されるマロンアルデヒドアセタールⅠは、染料、植物保護剤及び医薬の製造における価値の高い中間体である。用途に関しては前記の文献が参照される。

下記実施例中の部は重量部を意味し、重量部は容量部に対してkg対gの関係にある。

実施例1

上部に蒸留塔を設置した攪拌式容器に、オルト酸トリメチルエステル65000部を装入し、 $FeCl_3$ (無水) 30部を添加し、さらに攪拌及び冷却しながら35～40℃で、ビニルメチルエーテル28000部を添加する。次いで常圧で過剰のオルト酸エステルの留去を開始する。その13155部が回収される。

真空精留により、沸点58～62℃/20mmHgで純度99%のテトラメトキシプロパン74345部が得られ、これはオルト酸エステルに対し92%の収率に相当する。

実施例2

攪拌式容器内でオルト酸トリエチルエステ

活性化がなく、そして反応混合物を他の処置なしに反応後に直ちに仕上げ処理しうることである。

出発物質Ⅱ及びⅢは化学量論量で又は過剰で、特に有利には出発物質Ⅱの1モルに対して、出発物質Ⅲを1～3モル特に1～1.5モルの量で用いる。優れた出発物質Ⅱ及びⅢしたがって優れた目的物質Ⅰは、それらの式中個々の基 R^1 及び R^2 が同一でも異なつてもよく、それぞれ1～12個の炭素原子を有するアルキル基、5～8個の炭素原子を有するシクロアルキル基、7～12個の炭素原子を有するアルアルキル^基もしくはアルキルアール基又はフェニル基を意味し、そのほか R^3 が水素原子であつてもよいものである。これらの基はさらに、反応条件下で不活性な基、たとえばそれぞれ1～4個の炭素原子を有するアルキル基又はアルコキシ基により置換されていてもよい。

たとえば下記の出発物質Ⅱが用いられる。酸のトリメチル、トリエチル、トリプロピル、トリブチル、トリイソブチル、トリ

一二級ブチル、トリ三級ブチル、トリペンチル、トリヘキシル、トリヘプチル、トリオクチル、トリノニル、トリデシル、トリウンデシル、トリドデシル、フェニル、メチルジエチル、メチルエチルプロピル、シクロヘキシル又はベンジル-オルトエステル。

出発物質Ⅲとしては下記のもので用いられる。メチル、エチル、プロピル、イソブチル、シクロヘキシル、イソアミル、ネオペンチル、2-エチルヘキサニル-1-、イソプロピル、 n -ブチル、二級ブチル、三級ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、ノニル、デシル、ウンデシル又はドデシル-ビニルエーテル；同様に置換されかつビニル基において1個又は同一でも異なつてもよい2個のメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、二級ブチル基、三級ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロヘキ

シル基、ベンジル基又はフェニル基により置換された対応するビニルエーテル。

反応は0～70℃好ましくは20～50℃で、常圧又は加圧下に連続的又は非連続的に実施される。反応条件下で不活性な有機溶剤、たとえば芳香族炭化水素を用いてよいが、通常は出発物質Ⅱ及びⅢならびに目的物質Ⅰが反応媒質になる。塩化鉄(Ⅲ)は無水物でも結晶水を含む形で使用できる。触媒の塩化鉄(Ⅲ)は、出発物質Ⅱ1モルに対し0.1モル以下好ましくは0.0001～0.1モル特に0.0003～0.0004モルの量で用いられる。

反応は下記のように行われる。出発物質Ⅱと~~Ⅲの混合物~~^{Ⅲの混合物}及び塩化鉄を、反応温度に0.25～10時間保持する。次いで目的物質を常法たとえば蒸留により単離する。目的物質Ⅰの連続的製造では、触媒を固体担体に吸着させて、あるいは反応物質と一緒にオルト酸エステル又は反応混合物に溶解して、反応器に供給すればよい。

本発明方法により製造されるマロンアルデヒドアセタールⅠは、染料、植物保護剤及び医薬の製造における価値の高い中間体である。用途に関しては前記の文献が参照される。

下記実施例中の部は重量部を意味し、重量部は容量部に対してkg対ℓの関係にある。

実施例1

上部に蒸留塔を設置した攪拌式容器に、オルト酸トリメチルエステル65000部を装入し、 $FeCl_3$ (無水) 30部を添加し、さらに攪拌及び冷却しながら35～40℃で、ビニルメチルエーテル28000部を添加する。次いで常圧で過剰のオルト酸エステルを留去を開始する。その13155部が回収される。

真空精留により、沸点58～62℃/20mmHgで純度99%のテトラメトキシプロペン74345部が得られ、これはオルト酸エステルに対し92%の収率に相当する。

実施例2

攪拌式容器内でオルト酸トリエチルエステ

活性化がなく、そして反応混合物を他の処置なしに反応後に直ちに仕上げ処理しうることである。

出発物質Ⅱ及びⅢは化学量論量で又は過剰で、特に有利には出発物質Ⅱの1モルに対して、出発物質Ⅲを1～3モル特に1～1.5モルの量で用いる。優れた出発物質Ⅱ及びⅢしたがって優れた目的物質Ⅰは、それらの式中個々の基 R^1 及び R^2 が同一でも異なつてもよく、それぞれ1～12個の炭素原子を有するアルキル基、5～8個の炭素原子を有するシクロアルキル基、7～12個の炭素原子を有するアルアルキル^基もしくはアルキルアール基又はフェニル基を意味し、そのほか R^2 が水素原子であつてもよいものである。これらの基はさらに、反応条件下で不活性な基、たとえばそれぞれ1～4個の炭素原子を有するアルキル基又はアルコキシ基により置換されていてもよい。

たとえば下記の出発物質Ⅱが用いられる。酸のトリメチル、トリエチル、トリプロピル、トリブチル、トリイソブチル、トリ

シル基、ベンジル基又はフェニル基により置換された対応するビニルエーテル。

反応は0～70℃好ましくは20～50℃で、常圧又は加圧下に連続的又は非連続的に実施される。反応条件下で不活性な有機溶剤、たとえば芳香族炭化水素を用いてよいが、通常は出発物質Ⅱ及びⅢならびに目的物質Ⅰが反応媒質になる。塩化鉄(Ⅲ)は無水物でも結晶水を含む形で使用できる。触媒の塩化鉄(Ⅲ)は、出発物質Ⅱ1モルに対し0.1モル以下好ましくは0.0001～0.1モル特に0.0003～0.0004モルの量で用いられる。

反応は下記のように行われる。出発物質ⅡとⅢの混合物及び塩化鉄を、反応温度に0.25～10時間保持する。次いで目的物質を常法たとえば蒸留により単離する。目的物質Ⅰの連続的製造では、触媒を固体担体に吸着させて、あるいは反応物質と一緒にオルト酸エステル又は反応混合物に溶解して、反応器に供給すればよい。

一級ブチル、トリ一級ブチル、トリベンチル、トリヘキシル、トリヘブチル、トリオクチル、トリノニル、トリデシル、トリウンデシル、トリドデシル、フェニル、メチルジエチル、メチルエチルプロピル、シクロヘキシル又はベンジルオルトエステル。

出発物質Ⅲとしては下記のものを用いられる。メチル、エチル、プロピル、イソブチル、シクロヘキシル、イソアミル、ネオペンチル、2-エチルヘキサニル-1-、イソプロピル、ノ-ブチル、二級ブチル、三級ブチル、ベンチル、ヘキシル、ヘブチル、ノニル、デシル、ウンデシル又はドデシルビニルエーテル；同様に置換されかつビニル基において1個又は同一でも異なつてもよい2個のメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、二級ブチル基、三級ブチル基、ベンチル基、ヘキシル基、ヘブチル基、オクチル基、シクロヘキ

本発明方法により製造されるマロンアルデヒドアセタールⅠは、染料、植物保護剤及び医薬の製造における価値の高い中間体である。用途に関しては前記の文献が参照される。

下記実施例中の部は重量部を意味し、重量部は容量部に対してkg対ℓの関係にある。

実施例1

上部に蒸留塔を設置した攪拌式容器に、オルト酸トリメチルエステル65000部を装入し、 $FeCl_3$ (無水)30部を添加し、さらに攪拌及び冷却しながら35～40℃で、ビニルメチルエーテル28000部を添加する。次いで常圧で過剰のオルト酸エステルを留去を開始する。その13155部が回収される。

真空精留により、沸点58～62℃/20mmHgで純度99%のテトラメトキシプロパン74345部が得られ、これはオルト酸エステルに対し92%の収率に相当する。

実施例2

攪拌式容器内でオルト酸トリエチルエステ

ル 592 部を FeCl_3 (無水) 2 部と混合し、次いで $38 \sim 42^\circ\text{C}$ でエチルビニルエーテル 216 部を添加する。減圧下に過剰のオルト義酸エステル (沸点 $45 \sim 52^\circ\text{C} / 20$ ミリバール) 133 部を留去する。次いで真空精留により、沸点 $60 \sim 62^\circ\text{C} / 0.2 \text{ mm Hg}$ のエトキシプロパン 607 部が得られ、これはオルト義酸エステルに対し 89% の収率に相当する。

実施例 3

実施例 1 と同様に操作し、ただしオルト義酸トリエチルエステル 392 部を FeCl_3 0.2 部と混合し、次いでプロペニルエチルエーテル 205 部を添加する。ピグロー塔を経て蒸留することにより、過剰のオルト義酸エステル 37 部及び沸点 $88 \sim 92^\circ\text{C} / 20$ ミリバールの 2-メチル-1,1,3,3-テトラエトキシプロパン 502 部が得られ、これはオルト義酸エステルに対し 90% の収率に相当する。

実施例 4

ガラス球を充填した内容 100 容量部の反応

管に、オルト義酸トリメチルエステル 100 部中の FeCl_3 0.02 部の溶液を毎時 112 部の量で秤量ポンプにより供給し、同時に調節弁を経てビニルメチルエーテル毎時 31.5 部を、反応器下端で廃ガスが生ぜずそしそ完全なビニルエーテル変化率が保証されるように導通する。反応温度は 40°C である。2 時間運転したのち、反応排出物を実施例 1 と同様に仕上げ処理すると、過剰のオルト義酸エステル 114 部のほか、沸点 $58 \sim 62^\circ\text{C} / 20 \text{ mm Hg}$ のテトラメトキシプロパン (純度 97%) が 165 部得られ、これは反応したオルト義酸エステルに対し理論値の 92% の収率に相当する。

実施例 5

実施例 1 と同様に操作し、ただし FeCl_3 200 ppm を含むオルト義酸トリメチルエステル 1636 部を、 $35 \sim 40^\circ\text{C}$ でビニルイソブチルエーテル 320 部と反応させる。蒸留によりオルト義酸トリメチルエステル 292 部が回収され、そして目的物質 I として沸点 $77 \sim 83^\circ\text{C} / 2$

0 mm Hg の 1,1,3-トリメトキシ-3-イソブトキシプロパン 607 部が得られる。

出願人 バスフ・アクチエンゲゼルシャフト

代理人 弁理士 小林 正 雄

ル 5.9.2 部を FeCl_3 (無水) 2 部と混合し、次いで $38 \sim 42^\circ\text{C}$ でエチルビニルエーテル 21.6 部を添加する。減圧下に過剰のオルト義酸エステル (沸点 $45 \sim 52^\circ\text{C} / 20$ ミリバール) 13.3 部を留去する。次いで真空精留により、沸点 $60 \sim 62^\circ\text{C} / 0.2 \text{ mm Hg}$ のエトキシプロパン 60.7 部が得られ、これはオルト義酸エステルに対し 89% の収率に相当する。

実施例 3

実施例 1 と同様に操作し、ただしオルト義酸トリエチルエステル 3.9.2 部を FeCl_3 0.2 部と混合し、次いでプロペニルエチルエーテル 20.5 部を添加する。ピグロウ塔を経て蒸留することにより、過剰のオルト義酸エステル 3.7 部及び沸点 $88 \sim 92^\circ\text{C} / 20$ ミリバールの 2-メチル-1,1,3,3-テトラエトキシプロパン 50.2 部が得られ、これはオルト義酸エステルに対し 90% の収率に相当する。

実施例 4

ガラス球を充填した内容 100 容量部の反応

管に、オルト義酸トリメチルエステル 100 部中の FeCl_3 0.02 部の溶液を毎時 11.2 部の量で秤量ポンプにより供給し、同時に調節弁を経てビニルメチルエーテル毎時 31.5 部を、反応器下端で廃ガスが生ぜずそしそ完全なビニルエーテル変化率が保証されるように導通する。反応温度は 40°C である。2 時間運転したのち、反応排出物を実施例 1 と同様に仕上げ処理すると、過剰のオルト義酸エステル 1.14 部のほか、沸点 $58 \sim 62^\circ\text{C} / 20 \text{ mm Hg}$ のテトラメトキシプロパン (純度 97%) が 16.5 部得られ、これは反応したオルト義酸エステルに対し理論値の 92% の収率に相当する。

実施例 5

実施例 1 と同様に操作し、ただし FeCl_3 200 ppm を含むオルト義酸トリメチルエステル 16.36 部を、 $35 \sim 40^\circ\text{C}$ でビニルイソブチルエーテル 32.0 部と反応させる。蒸留によりオルト義酸トリメチルエステル 2.92 部が回収され、そして目的物質 I として沸点 $77 \sim 83^\circ\text{C} / 2$

0 mm Hg の 1,1,3-トリメトキシ-3-イソブトキシプロパン 60.7 部が得られる。

出願人 バスフ・アクチエンゲゼルシャフト

代理人 弁理士 小林 正 雄

ル 5.9.2 部を FeCl_3 (無水) 2 部と混合し、次いで $38 \sim 42^\circ\text{C}$ でエチルビニルエーテル 21.6 部を添加する。減圧下に過剰のオルト義酸エステル (沸点 $45 \sim 52^\circ\text{C} / 20$ ミリバール) 1.3.3 部を留去する。次いで真空精留により、沸点 $60 \sim 62^\circ\text{C} / 0.2 \text{ mm Hg}$ のエトキシプロパン 6.0.7 部が得られ、これはオルト義酸エステルに対し 8.9 % の収率に相当する。

実施例 3

実施例 1 と同様に操作し、ただしオルト義酸トリエチルエステル 3.9.2 部を FeCl_3 0.2 部と混合し、次いでプロペニルエチルエーテル 2.0.5 部を添加する。ピグロウ塔を経て蒸留することにより、過剰のオルト義酸エステル 3.7 部及び沸点 $88 \sim 92^\circ\text{C} / 20$ ミリバールの 2-メチル-1,1,3,3-テトラエトキシプロパン 5.0.2 部が得られ、これはオルト義酸エステルに対し 9.0 % の収率に相当する。

実施例 4

ガラス球を充填した内容 1.0.0 容量部の反応

管に、オルト義酸トリメチルエステル 1.0.0 部中の FeCl_3 0.0.2 部の溶液を毎時 1.1.2 部の量で秤量ポンプにより供給し、同時に調節弁を経てビニルメチルエーテル毎時 3.1.5 部を、反応器下端で廃ガスが生ぜずそしそ完全なビニルエーテル変化率が保証されるように導通する。反応温度は 40°C である。2 時間運転したのち、反応排出物を実施例 1 と同様に仕上げ処理すると、過剰のオルト義酸エステル 1.1.4 部のほか、沸点 $58 \sim 62^\circ\text{C} / 20 \text{ mm Hg}$ のテトラメトキシプロパン (純度 9.7 %) が 1.6.5 部得られ、これは反応したオルト義酸エステルに対し理論値の 9.2 % の収率に相当する。

実施例 5

実施例 1 と同様に操作し、ただし FeCl_3 2.0.0 ppm を含むオルト義酸トリメチルエステル 1.6.3.6 部を、 $35 \sim 40^\circ\text{C}$ でビニルイソブチルエーテル 3.2.0 部と反応させる。蒸留によりオルト義酸トリメチルエステル 2.9.2 部が回収され、そして目的物質 I として沸点 $77 \sim 83^\circ\text{C} / 2$

0 mm Hg の 1,1,3-トリメトキシ-3-イソブトキシプロパン 6.0.7 部が得られる。

出願人 バスフ・アクチエンゲゼルシャフト

代理人 弁理士 小林 正 雄